

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-046973

(43)Date of publication of application : 21.02.1995

(51)Int.Cl.

A23L 3/3535

A23L 3/00

(21)Application number : 06-081890

(71)Applicant : SEKISUI JUSHI CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1994

(72)Inventor : HIRAMATSU TAKASHI

IMAZU RYUJI

FUKUSHIMA SADAO

HAYAMIZU YASUAKI

## (54) ANTIMICROBIAL FOOD PACKING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject material having excellent mildew resistance, antimicrobial action and heat resistance without exerting a bad influence on the whole food by adding or sticking a cyclodextrin inclusion compound having included an isothiocyanate to a material.

**CONSTITUTION:** This antimicrobial food packing material is obtained by kneading a synthetic resin with a cyclodextrin inclusion compound having included an isothiocyanate (allyl isothiocyanate, etc.) and thermally molding, printing a film with printing ink containing the cyclodextrin inclusion compound or coating the film with a coating compound containing the cyclodextrin inclusion compound. In an ordinary dried state, the isothiocyanate is fixed to cyclodextrin and will not evaporate but in a high-humidity condition, the isothiocyanate evaporates from cyclodextrin and is released.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2790772

[Date of registration] 12.06.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-46973

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 2 3 L 3/3535				
3/00	1 0 1 A			

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-81890  
 (62) 分割の表示 特願昭63-262576の分割  
 (22) 出願日 昭和63年(1988)10月18日

(71) 出願人 000002462  
 積水樹脂株式会社  
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
 (72) 発明者 平松 昂  
 京都府宇治市伊勢田町砂田6-255  
 (72) 発明者 今津 隆二  
 三重県名張市つつじヶ丘北8-131  
 (72) 発明者 福島 貞夫  
 兵庫県三田市狭間ヶ丘4-12-10  
 (72) 発明者 速水 康昭  
 大阪市平野区加美北1-16-11

(54) 【発明の名称】 抗菌性食品包装材料

(57) 【要約】

【目的】 流通、保存時の生鮮食品、加工食品の防黴、制菌を目的とした抗菌性食品包装材料に関し、食品全般にわたって悪影響を及ぼさず、食品の長期にわたる防黴、制菌を図り、且つ優れた耐熱性を具備せしめる。

【構成】 イソチオシアネートを包接したサイクロデキストリン包接化合物を含有又は付着させる。一般に黴、細菌が増殖しない通常の乾燥状態ではイソチオシアネートがサイクロデキストリンからほとんど揮発されず、従って抗菌剤としての抗菌効果を損なうことなく安定的に保存されると共に、黴、細菌の増殖に適した高湿度下においてはイソチオシアネートがサイクロデキストリンから揮発され、抗菌効果が効果的に発揮される。また耐熱性に劣るイソチオシアネートをサイクロデキストリンに包接することにより耐熱性が付与される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、イソチオシアネートを包接したサイクロデキストリン包接化合物が含有又は付着された抗菌性食品包装材料。

【請求項2】 前記イソチオシアネートが、イソチオシアン酸アリル、イソチオシアン酸イソアミル、イソチオシアン酸イソブチル、イソチオシアン酸イソプロピル、イソチオシアン酸エチル、イソチオシアン酸ニトロフェニル、イソチオシアン酸フェニル、イソチオシアン酸ブチル、イソチオシアン酸プロピル、イソチオシアン酸ベンジル及びイソチオシアン酸メチルの群から選ばれた1種又は2種以上の配合物である請求項1記載の抗菌性食品包装材料。

【請求項3】 前記食品包装材料が合成樹脂からなる、フィルム、シート、テープ、トレイまたはケースである請求項1又は請求項2記載の抗菌性食品包装材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は流通、保存時の生鮮食品、加工食品の防黴、制菌を目的とした抗菌性食品包装材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 生鮮食品や加工食品はいずれも生産現場から消費者に渡るまで多くの時間を費し、食品の成分変化による品質劣化や腐敗、黴の発生等が問題となっている。とくに、高温、高湿度な環境においては、腐敗に到らずとも黴の発生が食品の商品価値を著しく低下させ、流通、保存時の食品の防黴方法に苦慮しているのが現状である。

【0003】 従来、黴防止による食品の保存方法として、エチルアルコール発散剤を用いる方法、脱酸素剤を用いる方法、ゼオライトに金属イオンを添着した制菌性鉱物を用いる方法が検討、実施されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、エチルアルコール発散剤を用いる方法は、加工食品には適するがアルコールガスにより生鮮食品の代謝に悪影響を及ぼす問題点がある。脱酸素剤を用いる方法は、脱酸素剤の使用に際し完全密閉状態で食品を包装しなければならず簡便性に欠けると共に、極低酸素雰囲気では青果物等の生鮮食品の異常代謝を誘発する問題点がある。また、制菌性鉱物を用いる方法は、制菌性鉱物との接触面でのみ効果を発揮するために制菌性鉱物の使用方法が著しく制約され、食品の保存方法として十分なものではない。さらに特開昭52-1023号明細書に芳香環をもつイソチオシアネートをシリカゲルに含浸させた殺菌、防黴材が提案されているが抗菌効果を長期間持続できず、シート等に成形して包装材料に利用する場合には耐熱性に問題があり抗菌効果を損なうものである。

【0005】 本発明は、かかる現状に鑑み、揮発性植物抽出成分からなるイソチオシアネートを用いることにより、食品全般にわたって悪影響を及ぼさず、食品の長期にわたる防黴、制菌を図り、且つ優れた耐熱性を具備せしめた抗菌性食品包装材料を提供せんとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究の結果、一般に食品に発生する黴、細菌は高湿度下において増殖されること、また天然植物からの抽出物、とくにイソチオシアネートが食品の防黴、制菌に効果があり、しかもイソチオシアネートが天然植物から得られるものであることにより食品安全性を有すること、さらに前記イソチオシアネートはそのままでは不安定で、光、熱、空気、水等により徐々に分解して抗菌効果が失われるが、サイクロデキストリンに包接させてサイクロデキストリン包接化合物とすることにより、通常の乾燥状態では前記イソチオシアネートはサイクロデキストリンに固定されてほとんど揮発されず、高湿度下ではイソチオシアネートがサイクロデキストリンから放出揮発されること、さらに耐熱性に乏しいイソチオシアネートをサイクロデキストリンに包接させることにより耐熱性も付与させることができ、従って該サイクロデキストリン包接化合物を合成樹脂に混練してフィルム、シート、テープ、トレイまたはケース等に加熱成型したり、サイクロデキストリン包接化合物を含んだ印刷インクや塗料をフィルム等に印刷や塗布した後に加熱乾燥してもイソチオシアネートの抗菌効果が損なわれることがないこと、等から知得して本発明を完成するに至ったものである。

【0007】 すなわち、本発明の抗菌性食品包装材料は、少なくとも、イソチオシアネートを包接したサイクロデキストリン包接化合物が含有又は付着されたことを特徴とするものである。

【0008】 本発明者らは、まず天然植物からの抽出物のうちどのようなものがカビ増殖の抑制（抗菌）効果を有するのかを調べるために次のような実験をおこなった。

## 【0009】 実験1

実験方法として各種のカビ（*A.niger*、*F.sarium*、*Geotrichum Candidum*、*Alternaria*）を接種した寒天培地（PDA培地）を以下の試験区の条件で植物抽出精油とともにガラス製密封容器（4000cc）を封入し、28℃で4日間培養し、その結果を表1に示した。

試験区1……ワサビ抽出油0.02g使用。

試験区2……ニンニク抽出油0.04g使用。

試験区3……タマネギ抽出油0.04g使用。

対照区……植物抽出油を使用しないもの。

## 【0010】

## 【表1】

菌 種	試 験 区			対照区
	1	2	3	
A. niger	--	+	+	++
Fsarium	-	+	+	++
G. Candidum	--	+	+	++
Alternaria	-	+	+	++

++ ..... 抗菌効果がまったくない  
 + ..... " ..... ほとんどない  
 ± ..... " ..... ややある  
 - ..... " ..... ある  
 -- ..... " ..... 十分ある

【0011】この結果から試験区1のワサビ抽出油に顕著に抗菌効果が確認できた。ワサビ抽出油の有効成分はイソチオシアネートであり、従って本発明はイソチオシアネートを抗菌剤として使用するものである。イソチオシアネートとは、一般式では化1で表される化合物であって、イソチオシアン酸アリル、イソチオシアン酸イソアミル、イソチオシアン酸イソブチル、イソチオシアン酸イソプロピル、イソチオシアン酸エチル、イソチオシアン酸ニトロフェニル、イソチオシアン酸フェニル、イソチオシアン酸ブチル、イソチオシアン酸プロピル、イソチオシアン酸ベンジル、イソチオシアン酸メチル等が好適に使用され、とくにイソチオシアン酸アリルが明確な効果を発揮することからより好適に使用される。なお前記イソチオシアネートに、抗菌効果を有するテルペンが配合されて使用されていてもよい。かようになされているとイソチオシアネートとテルペンとの抗菌効果が相まって、抗菌効果がさらに向上するためである。該テルペンとしては、 $\alpha$ -ピネン、1-リモネン、d-リモネン、モノテルペン、セスキテルペン等の炭化水素、テルペンアルコール、テルペンアルデヒド等が好適に使用される。

【0012】

【化1】



【0013】しかしイソチオシアネートはそのままでは不安定で、光、熱、空気、水等により徐々に分解し抗菌効果が失われる。

【0014】そこで上記イソチオシアネートを長期に保存するためにサイクロデキストリンに包接させてサイクロデキストリン包接化合物として使用する。またこのようにサイクロデキストリンにイソチオシアネートを包接させることにより、イソチオシアネートは、通常の乾燥状態ではサイクロデキストリンに固定されてほとんど揮

発されないが、高温下ではサイクロデキストリンが有する疎水性のために揮発される。従って本発明抗菌性食品包装材料では、前記サイクロデキストリン包接化合物を含有又は付着させることにより抗菌性を具備させると共に、微や細菌の増殖に適さない通常の乾燥状態ではイソチオシアネートを揮発させず、微や細菌の増殖に適した高温下で揮発させるようにしたものである。なおサイクロデキストリン包接化合物は包装材料内部に混練一体化されて含有されていてもよいし、印刷や塗装等により表面に付着されていてもよく、要するに、包装材料の内部や表面にサイクロデキストリン包接化合物が存在されていれば、特にどの様に存在されていようが限定されるものではない。

【0015】本発明抗菌性食品包装材料としては、合成樹脂からなる、フィルム、シート、テープ、トレイまたはケースが好ましく、本発明効果を最も有効に利用し得るものである。すなわち、イソチオシアネートをサイクロデキストリンに包接させることにより、耐熱性に乏しいイソチオシアネートに耐熱性を具備させることができるので、該サイクロデキストリン包接化合物を合成樹脂に混練してフィルム、シート、テープ、トレイまたはケース等に加熱成型したり、サイクロデキストリン包接化合物を含んだ印刷インクや塗料を前記フィルム等に印刷や塗布して付着させた後に加熱乾燥したりする等、本発明包装材料を製作する過程で加熱工程を経ても、イソチオシアネートの抗菌効果が損なわれることなく抗菌性を有する食品包装材料が得られ、また例えばフィルムからなる本発明包装材料を袋状等にするために熱加工をする如く、加熱加工を含んだ後加工を施しても、イソチオシアネートの抗菌効果が損なわれることがないためである。

【0016】

【作用】本発明による抗菌性食品包装材料で食品を包装

すれば、一般に黴、細菌が増殖しない通常の乾燥状態ではイソチオシアネートがサイクロデキストリンから揮発されず、抗菌剤としての抗菌効果を損なうことなく安定的に保存できると共に、黴、細菌の増殖に適した高湿度下においてはイソチオシアネートがサイクロデキストリンから揮発され、抗菌効果を効果的に発揮させることができる。また耐熱性に劣るイソチオシアネートをサイクロデキストリンに包接することにより耐熱性が付与されているので、本発明抗菌性食品包装材料は加熱加工を施しても抗菌効果が損なわれることがない。

#### 【0017】

【実施例】以下、本発明実施例による試験等を行い本発明の効果を示す。

#### 【0018】試験1

図1の如く、シャーレ1にポテトデキストロス寒天培地21を注ぎ固化させ、寒天培地21の表面に1×10<sup>6</sup>個に調製したカビの一種であるフザリウム属の菌液31を塗抹し、シャーレ1の蓋4をした後倒置し、温度25℃、湿度75%雰囲気中で培養した。このとき、以下の試験区1～9の如くイソチオシアネート5を存在させ、7日後、14日後、21日後に防黴効果を観察し、その結果を表2に示した。

試験区1…イソチオシアネートアシルを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

\*

\*試験区2…試験区1と同様の原液のサイクロデキストリン包接化合物0.2gを蓋4の内面に放置。

試験区3…試験区2と同様のサイクロデキストリン包接化合物を含有したポリエチレンペレット成形品0.4gを蓋4の内面に放置。

試験区4…試験区3と同様のサイクロデキストリン包接化合物を含有したポリエチレンペレット成形品で作製したフィルム（イソチオシアネートアシル含有率0.5%）を蓋4の代わりに使用（図2）

10 試験区5…イソチオシアネートイソブチルを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

試験区6…イソチオシアネートエチルを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

試験区7…イソチオシアネートベンジルを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

試験区8…イソチオシアネートプロピルを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

20 試験区9…イソチオシアネートベンジルを主成分とした原液0.04ccとα-ピネンを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

なお、蓋4内に何も処理しないものを対照区とし、表2に合わせて示した。

#### 【0019】

#### 【表2】

		防 黴 効 果		
		7 日 後	1 4 日 後	2 1 日 後
試 験 区	1	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎
	4	◎	○	○
	5	◎	◎	○
	6	◎	◎	○
	7	◎	◎	○
	8	◎	◎	○
	9	◎	◎	◎
対 照 区		×	×	×

◎…黴発生せず

○…黴やや発生

×…黴発生

#### 【0020】試験2

図1の如く、シャーレ1にデゾキシコレート寒天培地2と大腸菌群を含む菌液32を注ぎ固化させ、シャーレ

50

1の蓋4をした後、温度35℃で混釈培養した。このとき、以下の試験区1～7の如くイソチオシアネート5を存在させ、7日後、14日後、21日後に抗菌効果を観

察し、その結果を表3に示した。

試験区1…イソチオシアン酸アリルを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

試験区2…試験区1と同様の原液のサイクロデキストリン包接化合物0.2gを蓋4の内面に放置。

試験区3…試験区2と同様のサイクロデキストリン包接化合物を含有したポリエチレンペレット成形品0.4gを蓋4の内面に放置。

試験区4…試験区3と同様のサイクロデキストリン包接化合物を含有したポリエチレンペレット成形品で作製したフィルム（イソチオシアン酸アリル含有率0.5%）を蓋4の代わりに使用（図2）

\*

		抗 菌 効 果		
		7 日 後	1 4 日 後	2 1 日 後
試 験 区	1	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎
	3	◎	◎	○
	4	◎	○	○
	5	◎	○	○
	6	◎	○	○
	7	◎	◎	◎
対 照 区		×	×	×

\*試験区5…イソチオシアン酸イソブチルを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

試験区6…イソチオシアン酸エチルを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

試験区7…イソチオシアン酸ベンジルを主成分とした原液0.04ccと $\alpha$ -ピネンを主成分とした原液0.04ccを蓋4の内面に滴下。

なお、蓋4内に何も処理しないものを対照区とし、表3に合わせて示した。

【0021】

【表3】

◎…集落形成せず

○…集落やや形成

×…集落形成

【0022】試験1、試験2の結果から、本発明実施例である試験区3のイソチオシアン酸アリルのサイクロデキストリン包接化合物を含有するポリエチレンペレット成形品及び試験区4の該ポリエチレンペレット成形品で作製したフィルムは、その製作過程で加熱成型されているにもかかわらず、いずれもイソチオシアネートそのものまたはテルペンを配合したそのものを用いたのと同様の抗菌効果をカビの一種であるフザリウム属および大腸菌に対し、有していることがわかる。

【0023】また、イソチオシアン酸アリルのサイクロデキストリン包接化合物の性質を調べるため、以下のような実験をおこなった。

【0024】実験2

イソチオシアン酸アリルを飽和量包接させたサイクロデキストリンをガラス製密封容器（4000cc）に封入し、乾燥状態（湿度60%）と高湿度状態（湿度95%）で30℃、24時間後の容器中のイソチオシアン酸

アリルガス濃度を測定した。また比較のため一般に担体としてよく用いられる無機質のケイソウ土にイソチオシアン酸アリルを飽和量担持させ、同様の実験をおこない、その結果を図3に示す。

【0025】図3の結果からサイクロデキストリンに包接させたイソチオシアン酸アリルは通常の湿度状態ではほとんど揮発することがないのに対し、高湿度下において効果的に揮発しており、従って一般に黴、細菌が増殖しない通常の乾燥状態では保存安定性に優れ、黴、細菌の増殖に必要な高湿度時に有効に揮発し、抗菌効果を発揮することができることがわかる。しかしケイソウ土に担持させた場合は湿度に関係なく揮発しており、長期の保存性に劣ることがわかる。

【0026】実験3

イソチオシアン酸アリルを飽和量包接させたサイクロデキストリンの熱安定性を調べるため150℃～190℃の温度で10分～30分加熱し、揮発量初期値の保持率

を調べ、図4にその結果を示す。なおイソチオシアネ酸アリルを飽和量ケイソウ土に担持させ150℃で5分間加熱した場合の結果も合わせて図4に併記する。

【0027】この結果から耐熱性に乏しいイソチオシアネ酸アリルであってもサイクロデキストリンに包接させると190℃で30分加熱しても揮発量初期値保持率が80%と高く、耐熱性を有していることがわかる。これは該サイクロデキストリン包接化合物を合成樹脂に混練してフィルム、シート、テープ、トレイまたはケース等に加熱成型したり、サイクロデキストリン包接化合物を含んだ印刷インクや塗料を前記フィルム等に印刷や塗布して付着させた後に加熱乾燥したりする等、本発明包装材料を製作する過程で加熱工程を経ても、イソチオシアネートの抗菌効果が損なわれることなく、抗菌性を有する食品包装材料が得られ、また例えばフィルムからなる本発明包装材料を袋状等にするため熱加工をする如く、加熱加工を含んだ後加工を施しても、イソチオシアネートの抗菌効果が損なわれることないことを意味している。

【0028】なお、イソチオシアネートは、植物抽出成分に限らず、安全性が認められればこれらの合成物が同様に使用できる。

【0029】

【発明の効果】以上詳述した如く、本発明抗菌性食品包装材料は、イソチオシアネートのサイクロデキストリン包接化合物を含有又は付着させているので、微生物の増殖に適さない通常の乾燥状態ではイソチオシアネートがサイクロデキストリンに固定されてほとんど揮発されず、抗菌剤としての保存安定性にきわめて優れると共に、微生物等の増殖に適した高湿度下においては、イソチ

オシアネートが揮発されて抗菌効果を効果的に発揮することができる。従って本発明抗菌性食品包装材料を食品に使用すれば、流通保存時の食品の微生物の増殖を抑制し、食品の商品価値を低下させることなく消費者に提供できる。しかも、天然植物からの抽出成分を用いる場合食品安全性がある。

【0030】また耐熱性に劣るイソチオシアネートがサイクロデキストリンに包接されることにより耐熱性が付与され、加熱しても抗菌効果が損なわれることがないので、本発明抗菌性食品包装材料は、加熱加工を施して製作されるあらゆる用途の食品包装材料に好適に適用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の抗菌効果を調べる試験方法を示す説明図である。

【図2】本発明の抗菌効果を調べる試験方法を示す説明図である。

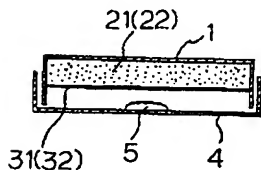
【図3】イソチオシアネ酸アリルのサイクロデキストリン包接化合物の乾燥及び湿潤状態の影響を示すグラフである。

【図4】イソチオシアネ酸アリルのサイクロデキストリン包接化合物の熱的影響を示すグラフである。

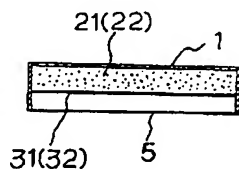
【符号の説明】

- 1 シャーレ
- 21 ポテトデキストロス寒天培地
- 22 デゾキシコレート寒天培地
- 31 フザリウム属の菌液
- 32 大腸菌群を含む菌液
- 4 蓋
- 5 イソチオシアネート

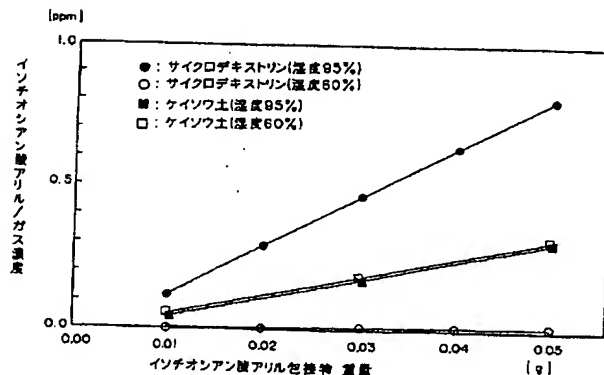
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

